

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3204507号  
(P3204507)

(45) 発行日 平成13年 9 月 4 日 (2001. 9. 4)

(24) 登録日 平成13年 6 月 29 日 (2001. 6. 29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 37/00

B 0 1 J 37/00

D

21/08

21/08

Z

23/75

B 2 8 B 3/20

K

B 2 8 B 3/20

C 0 7 C 1/04

C 0 7 C 1/04

B 0 1 J 23/74

3 1 1 Z

請求項の数17(全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平2-306347

(22) 出願日

平成 2 年 11 月 14 日 (1990. 11. 14)

(65) 公開番号

特開平3-178339

(43) 公開日

平成 3 年 8 月 2 日 (1991. 8. 2)

審査請求日

平成 9 年 10 月 15 日 (1997. 10. 15)

(31) 優先権主張番号

8 9 2 5 9 7 9 . 0

(32) 優先日

平成 1 年 11 月 16 日 (1989. 11. 16)

(33) 優先権主張国

イギリス (G B)

(73) 特許権者 999999999

シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ  
オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラン  
30

(72) 発明者

ドナルド・レイナルダ

オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3

(72) 発明者

アンケ・デルキング

オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3

(74) 代理人

999999999

弁理士 川原田 一穂

審査官

繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出物の製造方法、押出物および押出物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィッシャー・トロプシュ合成用触媒もしくは触媒キャリアの作成に使用する押出物を製造するに際し、微細シリカと周期律表第 IV b 族から選択される金属から誘導された水溶性化合物と水との混合物を混練し、前記混合物は 20～50 重量%の固形物含有量を有し、この混合物を押出すことを特徴とする押出物の製造方法。

【請求項 2】 微細シリカが 20～80  $\mu$ m の平均直径を有する粒子からなる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 周期律表第 IV b 族から選択される金属がジルコニウムである請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 微細シリカをシリカゲル、沈降シリカおよび熱分解法シリカから選択する請求項 1～3 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 5】 シリカを使用前に水溶液で洗浄する請求項 1～4 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 6】 水溶液が電解質溶液である請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 水溶液が 6 未満の pH を有する請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 可溶性ジルコニウム化合物が炭酸アンモニウムジルコニウムである請求項 3～7 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 9】 押出すべき混合物の固形物含有量が 30～45 重量%である請求項 1～8 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 10】 第 IV b 族金属の量がシリカの量に対し 5～60 重量%である請求項 1～9 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 11】 混練の際の混合物の pH が 8.5～10 である

請求項1～10のいずれか一項記載の方法。

【請求項12】pHをアンモニアもしくは有機塩基の添加によって得る請求項11記載の方法。

【請求項13】混合物のpHを押出前に7.0～8.5まで低下させる請求項11または12記載の方法。

【請求項14】pHを有機酸の添加により低下させる請求項13記載の方法。

【請求項15】押出すべき混合物に表面活性剤を添加する請求項1～14のいずれか一項記載の方法。

【請求項16】コバルトを請求項1～15のいずれか一項記載の方法により製造された押出キャリヤに施すことを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成用触媒もしくはその先駆体の製造方法。

【請求項17】フィッシャー・トロプシュ合成において、請求項1～15のいずれか一項記載の方法により製造された押出物または請求項16記載の触媒を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、触媒キャリヤおよび／または触媒の作成に使用する押出物の製造方法、並びにこの方法により得られる押出物に関するものである。さらに本発明は、特にフィッシャー・トロプシュ触媒の分野における触媒キャリヤまたは触媒としての押出物の使用に関するものである。

〔従来の技術〕

水素と一酸化炭素とのガス混合物から、これら混合物を高められた温度および圧力にて適する触媒と接触させることによる炭化水素の製造は、フィッシャー・トロプシュ合成として文献公知である。

この目的でしばしば使用される触媒は、周期律表第VI族（特に鉄族）からの1種もしくはそれ以上の金属を、必要に応じ促進剤としての1種もしくはそれ以上の金属酸化物および／または他の金属と組合せてキャリヤ上に支持して構成される。一般に、金属酸化物促進剤は周期律表第II a、III b、IV bおよび／またはV b族、並びにランタニドおよび／またはアクチニド族から選択される。金属促進剤は、周期律表第VII b族および／または第VIII族から選択することもできる。

極めて適するフィッシャー・トロプシュ触媒、特にシリカキャリヤ上にコバルトおよびジルコンを含有する触媒が、たとえばヨーロッパ特許出願第127220号のような刊行物に記載されている。

上記フィッシャー・トロプシュ触媒は一般に、キャリヤと1種もしくはそれ以上の適する金属化合物とを組合せることにより、たとえば各金属を別々にまたは一緒に1種もしくはそれ以上の溶液からキャリヤ上へ沈殿させることにより、或いは好ましくは液体中に溶解された金属の化合物をキャリヤに1工程もしくはそれ以上の工程で含浸させることにより製造される。さらに、混練技術

も用いることができる。全ての製造方法において、一般に溶剤は得られた生成物からの蒸発に続く乾燥生成物の焼成によって除去される。その後、焼成された生成物を一般に水素含有ガスでの還元によって活性化する。

コバルト系フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するためのキャリヤとしてシリカを用いると、或る場合にはヒドロ珪酸コバルトが生成することが観察されている。これらヒドロ珪酸コバルトは顕著には触媒活性を示さない一方、これらヒドロ珪酸塩から触媒活性コバルト金属への還元は面倒であって苛酷な条件を必要とする。したがって、コバルト系フィッシャー・トロプシュ触媒における活性、安定性および選択性に対するプラスの作用に鑑み先ず最初に他の金属酸化物（特にジルコニア）をキャリヤ上に施し、次いでコバルトを施すことが提案されている。これは数工程の含浸を意味するので、触媒もしくは触媒先駆体の製造に使用するため1種もしくはそれ以上の他の金属酸化物（特にジルコニア）で少なくとも部分被覆された多孔質の触媒キャリヤ（好ましくはシリカ）を作成する簡単な方法を開発すべく、鋭意研究が行なわれている。特に研究は、多かれ少なかれ球状の粒子（たとえばシリカ球）を用いた場合に遭遇する問題（たとえば高い圧力低下、不均質な分布（直径、孔径など）および伝熱問題）に鑑み、押出キャリヤ（たとえばシリカキャリヤ）の開発に向けられている。さらに、押出物（特に三葉体もしくは多葉体粒子）の場合には、球体の場合よりも外表面積と容積との比が一層好適となる。

粒状シリカを水およびアルカリ金属化合物と混合し、次いでこの混合物を混練すると共に押出し、次いで押出物を乾燥させるというシリカ押出物の製造方法がヨーロッパ特許出願第167324号公報に開示されている。しかしながら、アルカリ金属化合物の使用は、シリカ押出物を硝酸アンモニウムと硝酸との溶液に浸漬してアルカリ金属イオンを除去することを極めてしばしば必要とする。何故なら、アルカリ金属イオンの存在はしばしば押出物の触媒性能を阻害するからである。シリカを押出すための別の公知方法は、低い破碎強度しか持たない製品をもたらす。

今回、周期律表第IV b族から選択される金属を含浸させたシリカ押出物を、アルカリ金属化合物の使用なしにシリカと溶解した第IV族金属化合物とを一緒に押出して製造することが判明した。微細シリカと水溶性の第IV b族化合物（特に、アルカリ性の水溶性ジルコニウム化合物）とを一緒に水の存在下で混練し、次いで混合物を押出すと共に必要に応じ押出物を乾燥しかつ／または焼成する。このようにして得られたシリカ／第IV b族金属酸化物の押出物は良好な破碎強度を示し、さらに高活性と高選択性と良好な安定性とを有するフィッシャー・トロプシュ触媒の製造に極めて適している。

〔発明の要点〕

したがって本発明は、触媒もしくは触媒キャリヤの作

成に使用するのに適した押出物を製造するに際し、微細シリカと水溶性の第IV b族化合物と水との混合物を混練し、前記混合物は20~50重量%の固形物含有量を有し、この混合物を押出すことを特徴とする押出物の製造方法に関するものである。

本発明の方法に使用すべき微細シリカは一般に、100  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは15~80  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは35~65  $\mu\text{m}$ の平均直径を有するシリカ粒子からなっている。

本発明の方法に使用しうるシリカはしばしば非晶質シリカとして示され、一般に多孔質シリカである。シリカに関し用いる「非晶質」という用語は、X線回折により規定されるような結晶構造が存在しないことを意味する。若干の程度は存在して電子回折試験により示されるが、この程度は明確なX線回折パターンを与えない。多孔度の程度は、たとえば気孔容積および/または表面積によって示すことができる。非晶質シリカに関する一般的情報については、カーク・オスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー、第3版、第20巻、第766頁以降を参照することができる。

本発明の方法に使用するのに適したシリカはシリカゲル、すなわち多かれ少なかれ凝集性かつ剛性のコロイドシリカ粒子の連続三次元ネットワークである。二酸化珪素の量は一般に96~99.5重量%である。凝塊の粒子寸法は一般に3~25  $\mu\text{m}$ であるのに対し、最終粒子寸法は一般に1~100nmである。表面積は150~900 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲で変化することができ、しばしば200~700 $\text{m}^2/\text{g}$ である。特に適するシリカゲルは噴霧乾燥されたシリカゲルである。焼成シリカゲル、すなわち約500°C以上の温度まで加熱されたシリカゲルを使用しないことが好ましい。

本発明の方法に使用するのに好適な種類のシリカは沈降シリカである。沈降シリカは、製造工程の間に塊状ゲルネットワークにて結合していないコロイド寸法の最終粒子を有する凝塊で構成される。二酸化珪素の量は一般に80~99.5重量%である。凝塊の粒子寸法は一般に3~65  $\mu\text{m}$ であるのに対し、最終粒子寸法は一般に3~30nmである。表面積は30~900 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲で変化することができ、しばしば45~700 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

沈降シリカは、珪酸塩溶液（好ましくは珪酸ナトリウムもしくはカリウム）から、酸（好ましくは硫酸もしくは塩酸）の添加によるシリカゲル製造と対比して比較的低い珪酸濃度の使用により製造することができる。沈殿物を濾過により母液から分離する。本発明の方法には、上記反応生成物の濾過後に得られる濾過ケーキ、より好ましくは洗浄および/または噴霧乾燥された濾過ケーキを使用するのが特に好適である。洗浄は水で行なうことができる。有機酸（たとえば酢酸）または無機酸（たとえば弗化水素もしくは硝酸）或いはその塩を使用することができる。洗浄は、濾過ケーキの噴霧乾燥後に行なうこともできる。

本発明の方法に使用する他の好適なシリカは熱分解法シリカ、すなわちヒュームドシリカである。この種のシリカは一般に、シリカ（一般に砂）を2000°Cにて酸化させかつ冷却して無水の非晶質シリカ粒子を形成させるような高温法にて得られる。他の方法は、酸素または水素および/またはメタンによる四塩化珪素蒸気の酸化および珪素エステル蒸気の火炎加水分解である。熱分解法シリカは、他の種類のシリカよりも緻密でない傾向を有する。二酸化珪素の量は一般に99.5重量%以上である。凝塊の粒子寸法は一般に1~10  $\mu\text{m}$ 、しばしば2~5  $\mu\text{m}$ であるのに対し、最終粒子寸法は一般に1~100nmである。表面積は10~500 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲で変化することができ、しばしば15~400 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

シリカ（たとえばシリカゲル）をより高温まで徐々に加熱すると、水が失われる。シリカ試料の水含有量は、しばしば灼熱重量損失（LOI）によって測定される。シリカ試料を秤量して炉内に入れ、ここで1000°Cにて2時間加熱する。加熱後、試料を再び秤量し、その重量が試料の固形物含有量を示す。これら重量の差がLOI、すなわち試料中に存在する水の量を示す。他の試料のLOIを測定するのにも同じ方法を用いることができる。

本発明の方法に使用すべきシリカの純度は、好ましくは水なしの試料に基づき97重量%より大、好ましくは98%より大、より好ましくは99%より大である。10,000ppmw未満、より好ましくは6,000ppmw未満、より好ましくは2,000ppmw未満のナトリウムの量を含有するシリカを使用するのが好適である。硫酸塩の量は好適には7,500ppmw未満、好ましくは4,500ppmw未満、より好ましくは1,500ppmw未満である。

本発明の方法を使用すべきシリカは、純度を向上させるべく使用前に洗浄することができる。水または電解質溶液を使用することができる。好ましくは、洗浄溶液は6未満のpHを有する。適する洗浄溶液は有機酸、たとえば1~12個（好ましくは1~6個）の炭素原子を有するアルカン酸、或いは好ましくは1~6個の炭素原子を有するジカルボン酸の水溶液である。たとえば蟻酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸のようなアルカン酸を使用するのが極めて適している。酢酸が特に好適である。極めて適するジカルボン酸は、マロン酸、コハク酸、グルタル酸およびフタル酸である。上記の酸類は特に5個未満の炭素原子を有するアルコキシ基、ヒドロキシ基およびシアノ基により置換することができる。有機酸を含有する洗浄溶液の他に、弗化水素、塩化水素、臭化水素、硝酸、亜硝酸および過塩素酸のような無機酸を含有する洗浄溶液も使用することができる。さらに、上記酸類の塩（たとえばアンモニウム塩）または上記酸類とその1種もしくはそれ以上の塩との混合物も使用することができる。

出発シリカ粒子の適する気孔容積は0.8~1.5 $\text{ml}/\text{g}$ 、好

ましくは1.15~1.35ml/gである。適する表面積は100~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは200~400m<sup>2</sup>/gである。適する孔径は8~50nm、好ましくは12~30nmである。

本発明の方法にて混練すべき混合物の固形物含有量は好ましくは30~45重量%、より好ましくは約40重量%である。水の量は少なくとも、押出しに適切なコンシステancyを有する混合物が形成されるような量とすべきである。含浸水溶液の適する容量は、含浸すべきシリカの気孔容積プラス10%である。

この方法に使用すべき水溶性の第IV b族化合物は任意の水溶性第IV b族化合物またはその混合物とすることができ、好ましくは水溶性ジルコニウム化合物である。好ましくは水中に溶解してアルカリ性溶液を与えるような第IV b族化合物が使用される。適する第IV b族化合物は、有機酸（特に酢酸およびプロピオン酸）から誘導される塩としうるが、アセチルアセトン酸誘導体のような化合物も使用することができる。他の化合物は第IV b族のハロゲン化物、第IV b族のオキシハロゲン化物およびシクロペンタジエニル誘導体、たとえばジルコノセンである。好適化合物は炭酸アンモニウムジルコニウムそのもの或いは安定化溶液（たとえば酒石酸のような有機酸により安定化された溶液）としての炭酸アンモニウムジルコニウムである。さらに、水溶性チタン化合物、特に水中に溶解して塩基性溶液をもたらすチタン化合物を本発明の方法で極めて好適に使用することができる。第IV b族金属の使用量は便利には、水を含まないシリカの量を考慮して第IV b族金属二酸化物の量に対し3~100重量%である。好ましくは、第IV b族金属の量は5~60%、より好ましくは10~40%である。

これら成分を混合した後、混合物を所定時間、一般に10~120分間、好ましくは15~90分間にわたり混練する。好適には、各成分の混合は、シリカと第IV b族化合物とを混合した後に水を添加して行なわれる。好適具体例においては、先ず最初に第IV b族化合物を水に溶解させ、その後に溶液をシリカに添加する。この方法は、シリカ全体に第IV b族化合物の極めて均一な分布を有する押出物を与える。混練工程に際し、所定量のエネルギーを混合物中に導入する。好適には、エネルギーの量は0.05~50Wh/min/Kg、好ましくは0.5~10Wh/min/Kgである。好適には、混練工程は15~50℃の温度で行なわれるが、それより低いまたは高い温度も使用することができる。エネルギーの吸収により、混練工程の終了時における温度は開始時点より高くなる。任意適する市販の混練機を用いることができる。

強力な押出物、すなわち特に乾燥および/または焼成後に高い破砕強度を有する押出物を得るためには、所定量の塩基性化合物を混合物に添加するのが好適である。アンモニア、アンモニア放出性化合物または有機アミンもしくはアンモニウム化合物を混合物に添加するのが特に好適である。何故なら、これら化合物は焼成後に微量

も残留しないからである。好適な有機アミン化合物はエタノールアミンである。

好ましくは、塩基性化合物を水の添加後に混合物へ添加する。さもないと、多量の塩基性化合物がシリカの気孔中に取り込まれて押出物の強度に対し殆ど或いは全く貢献しないからである。したがって、この上記のように行なわれる方法はより少ない塩基性化合物しか必要とせず、この方法を一層安価にすると共に焼成前または焼成中に少量しか塩基性化合物を除去する必要がない。塩基性の第IV b族金属化合物を使用する場合、この塩基性化合物の量は減少させることができ或いは不必要でさえあり、このことは技術的観点（低い汚染、良好な製品など）および経済的観点から好適である。

混合物に添加すべき塩基性化合物の量は、混合物のpHを測定して確定することができる。このpHは、等量部の混合物と水とを採取して均質スラリーが得られるまで激しく数分間攪拌することにより、組合せ電極で測定することができる。8.5~11.5、好ましくは9.0~11.0のpHを有する混合物を得ることが好ましい。

混練を行なった後、混合物は任意慣用の押出機で押出すことができる。スクリュウ型装置を用いて、所望の形状および寸法のオリフィスを有するダイプレートから混合物を押出すことができる。押出しに際し形成されたストランドを、必要に応じ所望の長さに切断した後、一般に乾燥させかつ必要に応じ焼成する。円筒状押出物も作成しうるが、たとえば米国特許第4,028,227号に記載された形態のような他の形態物も作成することができる。三葉体(trilobe)押出物を作成するのが好適である。

極めて好適には中空円筒体、たとえば円筒状押出物の半径の0.1~0.4の半径を有する中心中空空間を持った円筒体も使用することができる。適する（公称）直径は0.5~5mm、好ましくは1~3mmの範囲で変化することができる。

高pHを有する混合物の押出しは、7.0~8.5の範囲のpHを有する混合物よりも困難であることが判明した。したがって、混合物が8.5より高いpHを有する場合には、酸性化合物の添加によりpHを7.5~8.5の数値まで低下させるのが好適である。好ましくは有機酸を使用する。何故なら、これらの酸は乾燥および焼成の後に微量も残留しないからである。適する有機酸は、たとえば1~12個（好ましくは1~6個）の炭素原子を有するアルカン酸、並びに好ましくは1~6個の炭素原子を有するジカルボン酸である。極めて好適には蟻酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸のようなアルカン酸を使用することができる。酢酸が特に好適である。極めて適するジカルボン酸は修酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸およびフタル酸である。上記酸類は、特に5個未満の炭素原子を有するアルコキシ基、ヒドロキシ基およびシアノ基により置換することができる。有機酸の他に、たとえば弗化水素、塩化水素、臭化水素、硝酸、亜硝酸および過塩素酸

のような無機酸も使用することができる。

押出機内の混合物の溶融特性を改善するには、表面活性剤またはポリ電解質を混合物に添加することができる。表面活性剤またはポリ電解質の添加は、さらにスムーズな押出物組織をもたらすと共に、押出生成物の切断を容易化させる。さらに、焼成された触媒物質における巨孔の形成も改善されて、これら生成物の触媒特性を向上させる。表面活性剤としては、陽イオン型表面活性剤（たとえば脂肪族アミン、第四アンモニウム化合物、脂肪族モノカルボン酸、エトキシ化アルキルアミン、ポリビニルピリジン、スルホキシニウム、スルホニウム、ホスホニウムまたはイオドニウム化合物）、陰イオン型表面活性剤（たとえばアルキル化芳香族物質、非環式モノカルボン酸、脂肪酸、スルホン化芳香族物質、アルコールサルフェート、エーテルアルコールサルフェート、硫酸化油脂およびホスホン酸塩）、並びに非イオン型表面活性剤（たとえばポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオールおよびアセチレン性グリコール）を使用することができる。溶融改良剤の量は2～8% (w/w)、好ましくは3～5% (w/w) とするのが適している。好適な溶融改良剤はナルコ（登録商標）として市販されている。

押出前に二酸化チタン、二酸化ジルコンおよび／または三酸化アルミニウム或いはその前駆体化合物、たとえばチタン、ジルコンもしくはアルミニウムの水酸化物を混合物と混合することも可能である。使用しうる他の混合物はたとえばガリウム、インジウム、トリウム、ウラニウム、マグネシウムもしくは亜鉛の酸化物である。添加する上記化合物のそれぞれの量は、シリカキャリアの量に対し計算して適当には20重量%まで、好ましくは10重量%まで、より好ましくは5%までである。特に好適には、全量はシリカキャリアの量に対し計算して50重量%を越えず、好ましくは30%を越えず、より好ましくは15%を越えない。

本発明はさらに、上記方法により製造された押出物にも関する。

さらに本発明は、上記方法による押出物の製造に適した成形しうるドウの製造方法、並びに成形しうるドウ自身にも関するものである。

さらに本発明は、上記本発明の方法により得られたシリカ押出物を400～1000℃、好ましくは600～900℃の温度で焼成することからなる焼成シリカ押出物の製造方法、並びにこの方法により得られる焼成シリカ押出物に関するものである。焼成は、慣用の焼成装置で行なうことができる。極めて好適には、（加熱）空気またはたとえば液体もしくは気体の炭化水素を燃焼して得られる排気ガスを焼成用ガスとして使用しうるが、たとえば窒素、アルゴンおよび二酸化炭素のような他のガスも使用

することができる。

触媒、特に重質炭化水素油の水添処理、水添熱分解および水添金属除去のような炭化水素変換法、炭化水素合成反応、有機過酸化物によるオレフィン系不飽和化合物のエポキシ化、対応アルコールを製造するためのオレフィン系不飽和化合物の水和、芳香族化合物やアミドやニトリルやシアン化物などの水素化、アルコールの脱水、および排気ガスの精製に使用しうる触媒を製造するため、特に乾燥および焼成の後のシリカ押出物を使用することができる。

水添金属除去に使用するための押出物は、焼成工程後にモリブデンが添加されるジルコニウム含有シリカ押出物を焼成して得るのが特に適している。

好ましくは、シリカ押出物は、合成ガスからの炭化水素の製造、すなわちフィッシャー・トロプシュ反応として文献で知られた反応に使用される。触媒を用いる極めて適したフィッシャー・トロプシュ触媒および極めて適した方法は、ヨーロッパ特許出願第127220号公報に記載されている。

炭化水素の合成に使用すべき触媒は、押出物上に適する触媒上活性な金属を施して製造することができる。したがって本発明は炭素化水素を製造するのに適した触媒またはその先駆体の製造にも関し、この方法は適する触媒上活性な金属（好ましくはコバルト）を上記シリカ押出物上に施すことからなっている。金属は混練、含浸、沈殿などの1種もしくはそれ以上の公知技術により乾燥および／または焼成した押出物に施すことができる。好ましくは、含浸を用いる。含浸は、適切な金属の化合物を液体の存在下で一般に適切な金属化合物の溶液として接触させることにより行なうことができる。金属化合物としては有機および無機化合物を使用することができる。使用する液体は有機もしくは無機とすることができる。これら液体の混合物も使用することができる。好適なコバルト化合物は無機コバルト化合物、好ましくは硝酸コバルトである。好適な含浸液は水である。全ゆる製造方法において、金属を施すために使用する液体を組成物から除去し、その後に乾燥組成物を一般に焼成し、かつ必要に応じ還元する。好ましくは、コバルトが触媒上活性な金属として使用される。使用しうる他の適する金属はたとえばニッケル、鉄およびルテニウムである。混合物も使用することができる。キャリア上に沈着させるべき触媒上活性な金属の量は、好適にはキャリア中のシリカ100pbw当り3～100pbw、好ましくは10～80pbw、さらに好ましくは20～60pbwである。必要ならば、1種もしくはそれ以上の金属もしくは金属酸化物の促進剤をも、触媒活性金属を施す前または触媒活性金属を施した後に押出物に施すことができる。促進剤は、触媒活性金属を施す前にも後にも施すことができる。適する金属酸化物促進剤は周期律表第II a、III b、IV bおよびV b族、並びにアクチニドおよびランタニド族よりなる群から選択す

ることができる。クロムも適している。極めて好適にはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、チタン、ジルコン、ハフニウム、トリウム、ウラニウム、バナジウムおよびクロムを使用することができる。適する金属促進剤は、周期律表第VII bおよびVIII族から選択することができる。極めて好適にはレニウムおよび第VIII族の貴金属（特にルテニウム、白金およびパラジウム）を使用することができる。好適には、促進剤の量はキャリア中のシリカ100pbw当り0.1~150pbwである。

さらに本発明は、一酸化炭素と水素との混合物を合成ガスからの炭化水素の製造に適した触媒と触媒させることによる炭化水素の製造方法にも関し、前記触媒は上記方法により作成される。触媒を水素／一酸化炭素混合物と接触させる前に、これら触媒を一般に水素もしくは水素含有ガスでの還元によって活性化させる。極めて好適には、還元は200~350℃の温度および2~20バールの圧力にて行なうことができる。温度、全圧力および混合物中の水素分圧は、最適な触媒性能が得られるよう変化させることができる。

水素と一酸化炭素との混合物の変換は125~350℃、好ましくは175~250℃の温度および5~100バール、好ましくは12~50バールの圧力で行なうことができる。

本発明により製造された触媒を用いて炭化水素まで変換すべき水素と一酸化炭素とを含有する供給物は1.5より高い、好ましくは1.75~2.25の $H_2/CO$ モル比を有する。供給物が1.5より低い $H_2/CO$ モル比を有する場合、好ましくはこの比を1.5~2.5、好ましくは1.75~2.25の数値まで上昇させる。未変換の水素および一酸化炭素を触媒床上に再循環させる場合は、供給合成ガスが有するよりも相当低い $H_2/CO$ 比を持った合成ガスと触媒を接触させるような環境を選択することができる。かくして、より長鎖の炭化水素に対する選択性を向上させることができる。

水素／一酸化炭素混合物の変換に使用する場合、上記方法により製造された触媒は実質的にパラフィン系の生成物をもたらす、その高沸点部分を接触水添処理の使用により中間留分まで高収率にて変換させることができる。選択される水添処理用の供給物は、初期沸点が最終生成物として所望される最重質の中間留分の最終沸点よりも高い物質の少なくとも部分であるが、完成製品を接触水添処理用の供給物として用い、直接得られる中間留分の性質（不飽和化合物および酸素化物の還元および水添異性化）を同時に改善することもできる。接触水添処理は、処理すべきフラクションを高められた温度および圧力にて水素の存在下に、キャリア上に支持された水素化活性を有する1種もしくはそれ以上の金属を含有する触媒と接触させることにより行なわれる。適する触媒の例は、ニッケルおよび／またはコバルトを含有し、さら

にたとえばアルミナもしくはシリカアルミナのようなキャリアに支持されたモリブデンおよび／またはタングステンを含む触媒である。接触水添処理に際し、周期律表第VIII族からの1種もしくはそれ以上の貴金属をキャリア上に支持して含有する触媒を使用するのが好適である。触媒中に存在させる貴金属の量は広範囲内で変化するが、しばしば0.05~5重量%である。存在させる第VIII族からの貴金属は白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムまたはその混合物であり、白金が好適である。触媒中の第VIII族金属の量は好ましくは0.1~2重量%、特に0.1~1重量%である。適するキャリアの例はシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ゼオライトおよびその混合物、好ましくはシリカとアルミナとの混合物である。接触水添処理を行なうのに適する条件は175~400℃の温度、10~250バールの水素分圧、0.1~5 $Kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ の空間速度および100~5000 $Nl \cdot Kg^{-1}$ の水素／油比である。好ましくは、接触水添処理は次の条件下で行なわれる：250~350℃の温度、25~100バールの水素分圧、0.25~2 $Kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ の空間速度および25~2000 $Nl \cdot Kg^{-1}$ の水素／油比。

本発明はさらに、上記触媒を用いて得られる炭化水素生成物、直接得られる生成物、並びに間接的に得られる生成物にも関することが了解されよう。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

#### 実施例 1

次の組成を有する混合物を作成した。

シリカ（シリカゲル、平均粒子寸法 $18 \mu m$ 、気孔容積 $1.3 cm^3/g$ 、表面積 $325 m^2/g$ ）、炭酸アンモニウムジルコニウム（ $SiO_2$ に対し $ZrO_2$ として計算して14重量%）、および水〔混合物は59%の灼熱損失を有する〕。この混合物を30分間混練し、鋼材ダイプレートをを用いて押し出し、120℃にて乾燥すると共に700℃にて焼成した。合理的な破碎強度を有する円筒状押出物が得られた。

#### 実施例 2

実施例 1 を反復したが、混練後にpHが約9.3から8.3まで低下するような量の酢酸を添加した。酢酸の添加後、混練を10分間続けた。かくして、押出は一層容易に行なうことができた。実施例 1 における同じ破碎強度を有する円筒状押出物が得られた。

#### 実施例 3

4重量%のポリ電解質（ナルコ）を用いて実施例 2 を反復することにより、押出を向上させた。第2混練操作の後にポリ電解質を添加した。添加後、混練をさらに10分間続けた。実施例 2 における同じ破碎強度を有する円筒状押出物が得られた。

#### 実施例 4

実施例 3 を反復した。円筒状押出物の代わりに、1.4mmの公称直径を有する三葉体を作成した。良好な破碎強度（0.8MPa）を有する三葉体を得られた。

## 実施例5

次の組成を有する混合物を作成した：

シリカ（シリカゲル、800g）、モノエタノールアミン（40g）および水（900g）。この混合物は、水をシリカに添加し、次いでモノエタノールアミンを添加した後に45分間混練することにより作成した。この混合物に酢酸ジルコニウム（ $ZrO_2$ として計算し、22重量%のジルコンを含有する440g）を添加した後、3重量%のポリ電解質（ナルコ）を用いて混合物（L0160%）を押出した。乾燥しかつ800℃にて焼成した後、合理的な破砕強度（0.3MPa）を有する三葉体押出物（直径1.7mm）が得られた。

## 実施例6

実施例1を反復したが、熱分解法シリカ（エアロシル380、表面積380m<sup>2</sup>/g）を用いた。混練後、8.7のpHと60%のL01とを有する混合物が得られ、これは極めて良好に押出すことができた。極めて明確な孔径分布と良好な破砕強度とを有する三葉体押出物が得られた（有効孔径1.4mm）。

## 実施例7

実施例4を反復したが、ただしシリカ（沈降シリカ、平均粒子寸法500μm、表面積450m<sup>2</sup>/g）を用いた。良好な破砕強度を有する三葉体を得られた。

## 実施例8

実施例4を反復したが、ただし炭酸アンモニウム溶液で数回洗浄されたシリカ（沈降シリカ、平均粒子寸法50μm、表面積450m<sup>2</sup>/g）を用いた。良好な破砕強度を有する三葉体を得られた。

## 実施例9

2105gのシリカ粉末（平均粒子寸法17μm、気孔容積1.3cm<sup>3</sup>/g、表面積310m<sup>2</sup>/g）と1620gの炭酸アンモニウムジルコニウムと35gの酢酸と26.4gのポリ電解質（ナルコ）と1496gの水とから混合物を作成した。この混合物を30分間混練し、デルリン型ダイプレートをを用いて押出した。三葉体押出物（有効直径1.4mm）を乾燥しかつ焼成（800℃にて1時間）した後、次の性質を有するキャリアが得られた：破砕強度1.0MPa、表面積262m<sup>2</sup>/g、気

孔容積0.8ml/g、孔径12.7mm）。ジルコニウム含有量はシリカに対し計算して12重量%であった。

## 実施例10

実施例1～9で作成した触媒キャリアを、これにコバルトを含浸させることにより（シリカ100pbw当り25重量部のコバルト）、フィッシャー・トロプシュ触媒の製造に使用した。硝酸コバルトの濃厚溶液を用いて含浸を行った。キャリアの含浸の後、含浸された粒子を乾燥しかつ焼成した。水素で活性化させた後、活性化した触媒粒子を固定床反応器にて合成ガス（H<sub>2</sub>/CO比1.1、入口圧力29バール）と接触させて、重質ワックスを得た。100STYに関する温度は、全ての実施例につき214～234℃の範囲で変化し、C<sub>5</sub><sup>+</sup>選択性は82～88%の範囲で変化した。たとえば実施例4で作成したキャリアは214℃の100STY温度と88%のC<sub>5</sub><sup>+</sup>選択性を示した。実施例7で作成したキャリアについては、これらの数値はそれぞれ226℃87.5%であった。

## 実施例11

次の組成を有する混合物を作成した：シリカ（沈降シリカ、平均粒子寸法50μm、表面積450m<sup>2</sup>/g）、炭酸アンモニウムジルコニウム（SiO<sub>2</sub>に対しZrO<sub>2</sub>として計算して20重量%）および水。この混合物は73%の灼熱損失を有する。得られた混合物を20分間混練した。酢酸の水溶液（70重量%）を添加して、灼熱損失72%の混合物を得た。この混合物をさらに10分間混練した。ポリ電解質（ナルコ）（4重量%）を添加し、得られた混合物をさらに5分間混練した。デルリン型ダイプレートをを用いて混合物を押出した。得られた三葉体押出物を乾燥し（330～350℃）、かつ焼成した（800℃にて1時間）。得られた押出物は次の性質を有した：破砕強度0.88MPa、表面積371m<sup>2</sup>/g、気孔容積1.07ml/g、孔径19.10nm、ZrO<sub>2</sub>含有量13.3重量%。

## 実施例12～15

実施例11の一般的手順をさらに4回反復した。得られた押出物の性質を第1表に示す。

第1表

実施例	破砕 強度 (MPa)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	気孔 容積 (ml/g)	孔径 (nm)	ジルコニウム 含有量 (%w)
12	1.01	386	1.040	18.82	10.2
13	0.96	383	1.121	18.56	10.2
14	0.93	381	1.118	19.75	10.1
15	>1.3	247	0.64	20.2	8.17

## 実施例16

実施例15で作成した触媒キャリアを、コバルト（21.8重量%のコバルト）の含浸によりフィッシャー・トロプシュ触媒の製造に使用した。含浸は、硝酸コバルトの濃厚溶液を用いて行なった。含浸後、得られた触媒を乾燥しかつ焼成した。触媒粒子を固定床に充填し、水素での還元により活性化させ、合成ガス（ $H_2/CO$ 比1.1、入口圧力36バール）と接触させた。95g/ℓ/hのSTYかつ214℃の温度にて89.5%の $C_5^+$ 選択性で重質ワックスが得られた。

## 実施例17~20

4種の別々の押出物バッチを、次の成分から実施例11の一般的手順により作成した：

沈降シリカ（粒子寸法50 $\mu m$ 、表面積450m<sup>2</sup>/g） 2257g  
炭酸アンモニウムジルコニウム 1161g

酢酸（5%） 116g  
ポリ電解質（ナルコ）（4%） 93g  
水 3620g

各バッチからの押出物を酢酸アンモニウム（1M）の水溶液で30分間洗浄し、500℃にてさらに1時間にわたり焼成した。得られた押出物には硝酸コバルト（18重量%）の水溶液中に80℃にて8時間浸漬することによりコバルトを含浸させ、次いで500℃にて2時間焼成した。

フィッシャー・トロプシュ合成における性能を試験するため、各バッチからの触媒粒子を固定床に充填し、水素での還元により活性化させ、次いで合成ガス（ $H_2/CO$ 比1.1、入口圧力25バール）と接触させた。各触媒の性能を、100g/ℓ/hのSTYを達成するのに要する温度と $C_5^+$ 選択性に関し第2表に示す。

第2表

実施例	100STYに要する温度 (℃)	$C_5^+$ 選択性 (% w)
17	216	90.5
18	215	91.5
19	212	91.0
20	220	88.0

## フロントページの続き

(72)発明者 ポウル・ブランケシュタイン  
オランダ国 1031 シー・エム アムス  
テルダム、パトホイスウエヒ 3  
(72)発明者 セオフィエル・モウリス  
ベルギー国 9000 ゲント、パサーギエ  
ール・シュトラート 100

(72)発明者 ヨス・ゲラルト・モニカ・デイクレール  
ベルギー国 9000 ゲント、パサーギエ  
ール・シュトラート 100

(56)参考文献 特開 昭53-133592 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)  
B01J 21/00 - 37/36  
B28B 3/20